

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



555 046

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
11. November 2004 (11.11.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/096918 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08L 101/00,
59/00, 67/00, C08K 7/16

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/004496

(22) Internationales Anmeldedatum:
28. April 2004 (28.04.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 19 745.1 30. April 2003 (30.04.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): TICONA GMBH [DE/DE]; Professor-Staudinger-
Strasse, 65451 Kelsterbach (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): CLAUSS, Joachim
[DE/DE]; Schlossstrasse 74, 64297 Darmstadt-Eberstadt
(DE). KÖSTLER, Christine [DE/DE]; Ritterlingstrasse 2,
65719 Hofheim (DE). SCHNELLER, Arnold [DE/DE];
Berliner Strasse 37, 64409 Messel (DE). KURZ, Klaus
[DE/DE]; Rudolf-Breitscheid-Strasse 2a, 65451 Kelster-
bach (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: THERMOPLASTIC PARTIALLY CRYSTALLINE MOLDING COMPOUND HAVING A REDUCED SURFACE
LUSTER AND PRODUCTS MADE THEREFROM

(54) Bezeichnung: THERMOPLASTISCHE TEILKRISTALLINE FORMMASSE MIT REDUZIERTEM OBERFLÄCHEN-
GLANZ UND PRODUKTE HIERAUS

(57) Abstract: The invention relates to novel molding compounds based on partially crystalline technical thermoplastics that, while using conventional processing techniques, yield shaped parts having a reduced surface luster. The molding compounds are characterized in that they contain, in a polymer matrix and while optionally being provided with conventional additives, polymer particles having an average size d_{50} ranging from 0.1 μm to 100 μm and at least one additional chemically uncrosslinked incompatible or partially compatible polymer and optionally contain salt-like additives. The invention also relates to shaped parts, which are produced from matting molding materials of the aforementioned type by means of conventional processing techniques, particularly by injection molding.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft neue Formmassen basierend auf teilkristallinen technischen Thermoplasten, die in üblichen Verarbeitungstechniken Formteile mit reduziertem Oberflächenglanz ergeben. Die Formmassen zeichnen sich dadurch aus, dass sie in einer Polymermatrix, gegebenenfalls mit den üblichen Additiven, Polymer-Teilchen mit einer mittleren Größe d_{50} zwischen 0,1 μm und 100 μm und mindestens ein weiteres chemisch unvernetztes un- oder teilverträgliches Polymer sowie gegebenenfalls salzartige Additive enthalten. Weiterhin betrifft die Erfindung Formteile, die aus solchen mattierenden Formmassen mittels üblicher Verarbeitungstechniken, insbesondere durch Spritzguss, hergestellt werden.

WO 2004/096918 A1

Thermoplastische teilkristalline Formmasse mit reduziertem Oberflächenglanz und Produkte hieraus

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Formmassen basierend auf teilkristallinen technischen Thermoplasten, die in üblichen Verarbeitungstechniken Formteile mit reduziertem Oberflächenglanz ergeben. Weiterhin betrifft die Erfindung Formteile, die aus solchen mattierenden Formmassen mittels üblicher Verarbeitungstechniken hergestellt werden.

Teilkristalline Thermoplaste werden seit langem als Werkstoffe eingesetzt. Neben ihren mechanischen, thermischen, elektrischen und chemischen Eigenschaften gewinnen zunehmend optische Eigenschaften an Bedeutung. Beispielhaft sollen Anwendungen im Automobilinnenraum genannt werden. Hier ist für die Sicherheit Blendfreiheit der Oberflächen gefordert. Weiterhin ist für die Ästhetik und die Erreichung einer hohen Wertanmutung eine gezielte Einstellung der Mattigkeit von Vorteil. Vor allem, wenn Formteile aus unterschiedlichen Materialien nebeneinander verarbeitet werden, fallen Unterschiede im Oberflächenglanz auf. Dies stellt in vielen Fällen eine Hürde für den Einsatz von teilkristallinen technischen Thermoplasten im Sichtbereich dar.

Stand der Technik und praxisüblich zur Verringerung des Oberflächenglanzes ist die Strukturierung von Formoberflächen z.B. im Spritzgusswerkzeug. Hierbei wird durch verschiedene Techniken die Werkzeugoberfläche durch Erhöhung der Rauigkeit mattiert. Die Struktur der Formoberfläche findet sich mehr oder weniger präzise auf dem abgeformten Werkstück wieder. Dieser Ansatz ist allerdings nur begrenzt einsetzbar: zum ersten sind unterschiedliche technische Thermoplaste durchaus verschieden in ihrer Abformgenauigkeit und weisen daher unterschiedlichen Glanz auf, zum zweiten reicht die Mattierung der Werkzeugform zum Erreichen des gewünschten Mattierungsgrades oft nicht aus, zum dritten ändert sich die Rauigkeit der Form durch verschiedene Verschleissmechanismen als Funktion der Zeit und hiermit auch der Mattierungsgrad der Formteiloberfläche.

Aus DE 100 229 97 und EP 839867 ist die Zugabe von Anorganika oder Salzen zu teilkristallinen technischen Thermoplasten bekannt, mit dem Ziel, den Oberflächenglanz zu senken. In diesen Fällen leiden andere Materialeigenschaften. Vor allem die mechanischen Eigenschaften, wie Zähigkeit und Dehnbarkeit, werden soweit reduziert, dass solche Werkstoffe kaum Einsatz finden. Vor allem bei Additiven, de-

ren Teilchen ein hohes Aspektverhältnis aufweisen, werden ungleichmäßige Oberflächen, oft auch mit sichtbaren Fließlinien, erhalten.

Aus JP 2002337282, JP 2002294023 und JP 2002212349 ist die Zugabe von partikulären Polymeren mit elastomeren Phasen mit dem Ziel bekannt, den Oberflächenglanz zu senken. In diesen Fällen leiden andere Materialeigenschaften. Vor allem mechanische Eigenschaften wie Steifigkeit werden reduziert. Bei höheren Gehalten neigen diese Additive bei den Verarbeitungstemperaturen von teilkristallinen technischen Thermoplasten zur Ausbildung von Formbelägen auf den Werkzeugoberflächen. Je nach chemischem Aufbau sind die Emission von Restmonomeren aus den partikulären Polymeren ein limitierender Faktor für den Einsatz in vielen Anwendungen z.B. im Automobilinnenraum und bei Haushaltswaren. Nicht zuletzt stellen relativ hohe Kosten für viele partikuläre Polymere einen Nachteil dar.

Weiterhin kennt der Stand der Technik die Zugabe von unvernetzten Polymeren mit dem Ziel, den Oberflächenglanz zu senken. Auch in diesen Fällen leiden andere Materialeigenschaften. In Abhängigkeit von den Herstellungs- und Verarbeitungsbedingungen stellen sich aufgrund der Unverträglichkeit von Matrix- und Mattierungspolymer oft unterschiedliche Morphologien ein. Resultat sind schwankende Mattierungseffekte je nach der jeweiligen Vorgeschichte und oft schlechte Dehnungswerte sowie schwankende mechanische Eigenschaften insbesondere Schlagzähigkeiten.

Stand der Technik ist weiterhin die Kombination eines Calciumsilikates mit einem PPO-PEO-Copolymeren (JP 01054053), die Kombination aus Core-Shell-Polymeren mit Calciumcarbonat (JP 3187917) sowie die Kombination von Core-Shell-Polymeren und Salzen (EP 711807).

Von den im Stand der Technik publizierten Rezepturen werden nur wenige für kommerziell verfügbare Produkte eingesetzt. Bei teilkristallinen und damit nicht-transparenten Matrixpolymeren, bei denen Mattierungen maßgeblich oder ausschließlich über Oberflächenrauigkeiten verwirklicht werden, sind technisch befriedigende Lösungen bislang kaum bekannt. Die bekannten Formmassen weisen eine Reihe von Nachteilen auf (reduzierte mechanische Eigenschaften, Emission flüchtiger Organika, Kosten), die in ihrer Kombination dafür verantwortlich sind, dass trotz zahlreicher Publikationen kaum mattierende teilkristalline Thermoplaste auf dem europäischen Markt angeboten werden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, Formmassen basierend auf teilkristallinen technischen Thermoplasten bereitzustellen, mit denen der Oberflächen- glanz materialseitig gezielt eingestellt werden kann, also die Intensität gerichtet re- flektierten Lichtes regelbar ist, ohne dass dabei das übrige Eigenschaftsprofil der technischen Thermoplasten unangemessen leidet.

Überraschend wurde nun gefunden, dass die Nachteile ausreichend vermieden wer- den können, wenn mattierende Formmassen basierend auf teilkristallinen techni- schen Thermoplasten (gegebenenfalls mit den üblichen Additiven) sowohl partikulä- re Polymere als auch chemisch unvernetzte Polymere enthalten. Die gewünschte Domänengröße der Polymer-Teilchen d_{50} liegt zwischen 0,01 und 100 μm , bevorzugt zwischen 1 und 50 μm , besonders bevorzugt zwischen 2 und 20 μm . Zusätzlich können auch Anorganika oder Salze in der mattierenden Formmasse enthalten sein.

Die Rezepturkomponenten der erfindungsgemäßen Formmasse sind daher die Mat- rix (A) enthaltend teilkristalline technische Thermoplaste, mattierende partikuläre Polymere (B), mattierende chemisch unvernetzte Polymere (C) sowie optional Anorganika oder Salze (D) nebst optional weiteren üblichen Additiven (E).

Die Komponenten ergänzen sich in nicht trivialer Weise in ihrer Ausprägung von Phasenstrukturen in der Matrix des teilkristallinen Thermoplasten: In einer bevorzug- ten Ausprägung der Erfindung ist eine Verträglichkeit oder Teilverträglichkeit zwi- schen dem partikulären Polymer (B) und dem unvernetzten Polymer (C) gegeben. In einer weiteren bevorzugten Ausprägung der Erfindung ist eine Unverträglichkeit oder Teilverträglichkeit zwischen dem partikulären Polymer (B) und der Polymermatrix (A) gegeben. In einer besonders bevorzugten Ausprägung sind beide Bedingungen zur gleichen Zeit erfüllt.

50 bis 99,8 Gew.% der erfindungsgemäßen Formmasse stellt die Matrix dar, die ei- nen oder mehrere der technischen Thermoplasten enthält, welche in den nächsten Abschnitten beschrieben sind. Da die Matrix definitionsgemäß teilkristallin und damit bei sich im Brechungsindex unterscheidenden Domänen nicht transparent ist, tragen vor allem oberflächennahe Komponenten zur Mattierung bei. Wirkungsmechanismus der erfindungsgemäßen Mattierungsmittel ist unter anderem die Rauigkeitserhö- hung der Formteiloberfläche.

Eine erfindungsgemäße Matrix (A) enthält ein oder mehrere Polymere aus der Grup- pe der teilkristallinen technischen Thermoplasten sowie gegebenenfalls weitere

thermoplastische Polymere als Blendpartner (AX). Beispiele für teilkristalline technische Thermoplasten sind Polyacetale (A1), Polyester (A2), Polyamide (A3), Polyarylsulfide (A4).

Nicht nur streng lineare Kettenmoleküle, auch verzweigte oder leicht vernetzte Polymere können in der Matrix eingesetzt werden. Die Polymerisationsgrade sind nicht besonders eingeschränkt und liegen in der gleichen Größenordnung wie die vergleichbarer nicht-mattierender Formmassen.

Glanz G und Mattigkeit M werden in dieser Anmeldung als Verhältnis von Lichtintensität I unter der Bedingung, dass Beleuchtungswinkel gleich Betrachtungswinkel $\Theta_{\text{ein}} = \Theta_{\text{aus}}$ sei, angegeben. Die Messwerte der Beispiele beziehen sich auf Einfalls- und Messwinkel Θ von 60°.

$$\text{Glanz } G = \frac{I_{\text{gerichtet}}}{(I_{\text{gerichtet}} + I_{\text{ungerichtet}})}$$

$$\text{Mattigkeit } M = 1 - G = \frac{I_{\text{ungerichtet}}}{(I_{\text{gerichtet}} + I_{\text{ungerichtet}})}$$

Formmassen im Sinne dieser Anmeldung zeichnen sich dadurch aus, dass die Mattigkeit M einer planen glatten Fläche ohne die mattierenden Additive B, C und D um 5%, bevorzugt 10 %, besonders bevorzugt 75%, niedriger liegt als mit den mattierenden Additiven B, C, D. Die Wirkung der Mattierungsmittel kann zum Beispiel dadurch ermittelt werden, dass Mischungen der Matrix mit Mattierungsmitteln (einzeln oder in Kombination) bei Gehalten von 5%, 10% oder 15% mit der mattierungsmittelfreien Matrix verglichen werden.

So gelingt auch die Abgrenzung von Polymeren, die als Blendpartner der Matrix (AX) fungieren, gegen die erfindungsgemäß als Mattierungsadditiv eingesetzten chemisch unvernetzten Polymere (C): Es soll herangezogen werden, dass (C) auch ohne Zugabe von partikulären Polymeren (B) eine signifikante glanzsenkende Wirkung auf die Matrix (A) hat. Wenn ein chemisch unvernetztes Polymer in einer erfindungsgemäßen Mischung selbst den Glanz der Matrix signifikant, d.h. um mindestens 5 %, senkt, wird es als Komponente (C) betrachtet; wenn ein unvernetztes Polymer den Glanz der Matrix nicht signifikant, d.h. um weniger als 5 %, senkt, wird es als Komponente (AX) gewertet.

Polyacetale (A1) im Sinne dieser Anmeldung sind Polymere, die als Wiederholeinheit hauptsächlich Oxymethylen-Gruppen (CH_2O -) aufweisen. Sie umfassen Polyoxy-methylen-Homopolymere, -Copolymere, -Terpolymere und -Blockcopolymere.

Polyester (A2) im Sinne dieser Anmeldung sind thermoplastische Polymere mit sich wiederholenden Estergruppen in der Hauptkette. Beispiele sind Polykondensationsprodukte der Terephthalsäure, der Isophthalsäure, der Naphthalindicarbonsäure, der Adipinsäure oder ihrer Ester mit zweiwertigen Alkoholen wie Ethylenglykol, Butandiol, CHDM sowie weiteren möglichen AA-, BB-, AB-Comonomeren.

Polyamide (A3) im Sinne dieser Anmeldung sind thermoplastische Polymere mit sich wiederholenden Säureamidgruppen in der Hauptkette. Sie umfassen sowohl Homopolymere des Amincarbonsäuretyps als auch des Diamin-Dicarbonsäuretyps als auch Copolymere mit weiteren möglichen AA-, BB-, AB-Comonomeren.

Polyarylsulfide (A4) im Sinne dieser Anmeldung sind thermoplastische Polymere mit sich wiederholenden Schwefelgruppen in der weitgehend aromatischen Hauptkette. Sie umfassen sowohl Homopolymere als auch Copolymere.

Weitere thermoplastische Polymere als Blendpartner (AX) im Sinne dieser Anmeldung können weitere teilkristalline und amorphe Polymere sein.

Mattierende partikuläre Polymere (B) im Sinne dieser Anmeldung sind Polymere, die in der erfindungsgemäßen Formmasse als Teilchen vorliegen und deren partikuläre Identität auch im Verarbeitungsprozeß weitgehend erhalten bleibt. In der Formmasse liegt die mittlere Teilchengröße d_{50} zwischen $0,01\text{ }\mu\text{m}$ und $100\text{ }\mu\text{m}$, bevorzugt zwischen $1\text{ }\mu\text{m}$ und $50\text{ }\mu\text{m}$, besonders bevorzugt zwischen $2\text{ }\mu\text{m}$ und $20\text{ }\mu\text{m}$. Partikuläre Polymere im Sinne dieser Anmeldung enthalten ein oder mehrere der folgenden Polymerklassen: Emulsionspolymere (B1), Suspensionspolymere (B2), Fällungspolymere (B3), zerkleinerte vernetzte Elastomere (B4), zerkleinerte, erst bei hohen Temperaturen erweichende Thermoplaste (B5), thermoplastische Elastomere in Teilchenform (B6). Partikuläre Polymere können eine oder mehrere Phasen aufweisen. Partikuläre Polymere können mit und ohne elastomere Phasen gegeben sein. Partikuläre Polymere können (B1-B6) physikalisch vernetzt oder chemisch vernetzt oder (B5) unvernetzt sein.

Emulsionspolymere (B1) im Sinne dieser Anmeldung sind bevorzugt Acrylat(co)polymere und Mehrphasen(co)polymere.

Emulsionspolymerisationen werden in Gegenwart von Tensiden durchgeführt. Dies können nicht-ionische oder ionische (bevorzugt anionische) Tenside sein. Beispiele von nicht-ionischen Tensiden sind etherartige Tenside (z.B. Polyoxyethylenno-nylphenylether, Polyoxyethylenstearylether, Polyoxyethylenlaurylether), esterartige Tenside (z.B. Polyoxyethylenmonostearat, Polyoxyethylenorbitanmonolaurat) und Blockcopolymer-Tenside (z.B. Polyoxyethylen-polyoxypropylen-blockcopolymer). Beispiele von ionischen Tensiden umfassen anionische Tenside (z.B. Seifen, Alkan-sulfonate, Alkylarylsulfonate) und kationische Tenside (z.B. geradkettige und cycli-sche Ammoniumverbindungen, quartäre Ammoniumsalze).

Weiterhin werden die üblichen wasserlöslichen Polymerisationsinitiatoren eingesetzt.

Acrylat(co)polymere, die aus Emulsion hergestellt werden, können folgende Mono-mere enthalten: Alkylacrylate mit einer C₂ bis C₈ Alkylgruppe (z.B. Ethylacrylat, Pro-pylacrylat, Butylacrylat, Cyclohexylacrylat, 2-Ethylacrylat), Alkylmethacrylate (z.B. Methylmethacrylat und Butylmethacrylat) sowie gegebenenfalls als vernetzende Comonomere konjugierte Diene, aromatische Divinylmonomere (z.B. Divinylbenzol), Alkanpolyolpoly(meth)acrylate (z.B. Ethylenglykoldiacrylat, Ethylenglykoldimethacry-lat, Butylglykoldiacrylat, Hexandioldiacrylat, Hexandioldimethacrylat, Oligoethy-lenglykoldiacrylat, Oligoethylenglykoldimethacrylat, Trimethylolpropandiacrylat, Tri-methylolpropandimethacrylat, Trimethylolpropantriacylat, Trimethylolpropantri-methacrylat) sowie weitere geeignete Comonomere. Solche Acrylat(co)polymere sind kommerziell aus Emulsion zugänglich. Herstellungsverfahren sind nach dem Stand der Technik bekannt.

Mehrphasen(co)polymere bestehen aus einem Polymer-Kern (bevorzugt einem wei-chen elastomeren) und einer oder mehrerer Hüllen, von denen eine (bevorzugt die äußerste) ein hartes glasartiges amorphes Polymer enthält. Solche Mehrpha-sen(co)polymere sind kommerziell zugänglich. Herstellungsverfahren sind nach dem Stand der Technik bekannt.

Monomere, die zur Bildung eines solchen elastomeren Polymerkerns eingesetzt wer-den, sind zum Beispiel konjugierte Diene (z.B. Butadien, Isopren, Chloropren) , Alkylacrylate mit einer C₂ bis C₈ Alkylgruppe (z.B. Ethylacrylat, Propylacrylat, Buty-lacrylat, Cyclohexylacrylat, 2-Ethylacrylat) und Mischungen, die genannte Monomere und Comonomere (z.B. Styrol; Vinyltoluol, α -Methylstyrol, aromatische Vinylidene, Vinylcyanide wie Acrylnitril und Methacrylnitril, Vinylidencyanid, und Alkylmethacryla-

te wie Methylmethacrylat und Butylmethacrylat) enthalten. Weiterhin können geringe Anteile multifunktionaler vernetzender oder verzweigender Monomere eingesetzt werden. Beispiele für vernetzende Monomere sind konjugierte Diene (s.o.), aromatische Divinylmonomere (z.B. Divinylbenzol), Alkanpolyolpoly(meth)acrylate (z.B. Ethylenglykoldiacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Butylglykoldiacrylat, Hexandioldiacrylat, Hexandioldimethacrylat, Oligoethylenglykoldiacrylat, Oligoethylenglykoldimethacrylat, Trimethylolpropandiacrylat, Trimethylolpropandimethacrylat, Trimethylolpropantriacylat, Trimethylolpropantrimethacrylat). Beispiele für verzweigende Monomere sind Allylester ungesättigter Carbonsäuren (z.B. Allylacrylat, Allylmethacrylat, Diallylmalat, Diallylfumarat, Diallylitaconat). Der weiche elastomere Polymerkern weist in einer bevorzugten Ausprägung eine Glasatemperatur von weniger als -20°C auf.

Der Massenanteil des weichen elastomeren Kerns kann zwischen 0 und 90 Gew.% des gesamten Core-Shell-Polymeren betragen.

Die harte glasartige amorphe Hülle weist bevorzugt eine Glasatemperatur oberhalb von 40°C auf. Die Hülle kann sauerstoff-haltige vinylischen Monomeren wie (Meth)acrylaten von Alkoholen ggf. mit weiteren Hydroxyl- oder Glycidylgruppen (z.B. Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat, Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat, Glycidyl(meth)acrylat) sowie aromatische vinylische Monomere (z.B. Styrol, Vinyltoluol, Vinylcyanide wie Acrylnitril oder Methacrylnitril, Vinylidencyanid) enthalten. Auch die harte Hülle kann Anteile multifunktionaler vernetzender oder verzweigender Monomere enthalten.

Der Massenanteil der harten glasartigen amorphen Hülle kann zwischen 10 und 100 Gew.% des gesamten Core-Shell-Polymeren betragen. Die Hülle kann den Kern vollständig umschließen oder nur teilweise bedecken. Die Zwischenphasen können sich räumlich zwischen dem Kern und der Hülle liegen oder in einer der beiden Phasen dispergiert sein.

Eine oder mehrere Zwischenphasen können zwischen dem im ersten Polymerisationsschritt erzeugten Kern und der im letzten Polymerisationsschritt erzeugten Hülle liegen. Solche Zwischenphasen können je nach gewünschtem Eigenschaftsprofil ausgewählte Monomere, wie sie oben für Kern und Hülle aufgezählt sind, enthalten und beim Massenanteil des Kerns oder der Hülle dazugerechnet werden, so dass die Summe 100 Gew.% beträgt.

Suspensionspolymere (B2) im Sinne dieser Anmeldung sind bevorzugt Acrylat(co)polymere.

Suspensionspolymerisationen werden in Gegenwart von Oberflächenstabilisatoren durchgeführt. Dies können zum Beispiel schwerlösliche anorganische Substanzen, wie Betonit sein. Weiterhin werden die üblichen monomerlöslichen Polymerisationsinitiatoren eingesetzt.

Acrylat(co)polymere, die aus Suspension hergestellt werden, können folgende Monomere enthalten: Alkylacrylate mit einer C₂ bis C₈ Alkylgruppe (z.B. Ethylacrylat, Propylacrylat, Butylacrylat, Cyclohexylacrylat, 2-Ethylacrylat), Alkylmethacrylate (z.B. Methylmethacrylat und Butylmethacrylat) sowie gegebenenfalls als vernetzende Comonomere konjugierte Diene, aromatische Divinylmonomere (z.B. Divinylbenzol), Alkanpolyolpoly(meth)acrylate (z.B. Ethylenglykoldiacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Butylglykoldiacrylat, Hexandioldiacrylat, Hexandioldimethacrylat, Oligoethylenglykoldiacrylat, Oligoethylenglykoldimethacrylat, Trimethylolpropandiacrylat, Trimethylolpropan dimethacrylat, Trimethylolpropan triacrylat, Trimethylolpropan trimethacrylat) sowie weitere geeignete Comonomere. Herstellungsverfahren sind nach dem Stand der Technik bekannt.

Zerkleinerte, erst bei hohen Temperaturen erweichende Thermoplaste (B5) im Sinne dieser Anmeldung weisen bevorzugt eine höhere Schmelzviskosität unter Verarbeitungsbedingungen und/oder einen höheren Schmelzpunkt und/oder einen höheren Erweichungspunkt als die Matrix (A) auf. Beispiele hierfür sind PPS, PPSO₂, PET, PEI, PES.

Mattierende chemisch unvernetzte Thermoplaste (C) im Sinne dieser Anmeldung sind Polymere, die auch ohne die partikulären Polymere (B) bereits den Oberflächenglanz der Matrix signifikant senken. In der Regel bedeutet dies, dass das mattierende Polymer (C) und die Matrix (A) nicht vollständig kompatibel sind und sich Entmischungsstrukturen bilden. Mattierende chemisch unvernetzte Polymere können amorph oder teilkristallin sein; sie können Homopolymere sein oder Comonomere enthalten; sie können mehrphasig sein; sie können partikulär appliziert werden, sofern sie unter den Verarbeitungsbedingungen die partikuläre Identität verlieren, d.h. dass die Teilchen zerfallen, sich verformen oder zu festen Domänen agglomerieren. Mattierende unvernetzte Polymere (C) im Sinne dieser Anmeldung können auch Acrylat(co)polymere sein.

Ein optionaler Bestandteil der erfindungsgemässen thermoplastischen Formmassen sind anorganische und salzartige Verbindungen (D). Von der Vielzahl der Verbindungen eignen sich diejenigen, die sich unter den Verarbeitungsbedingungen in der Schmelze des teilkristallinen Thermoplasten nicht lösen sondern partikulär vorliegen. Dazu gehören zum einen die Oxide und Mischoxide (D1) der 3.-5. Periode der III.-IV. Hauptgruppe, 4.-5. Periode der III.-VIII. Nebengruppe und der Lanthaniden, insbesondere die Oxide von Si, Ti, Al. Dies umfaßt Silikate, Alumosilikate und silikatische Mineralien. Beispielhaft seien Wollastonit, Kaolinit, Glimmer, Talk und Tone genannt. Als weitere Beispiele seien Kugeln und Fasern aus A- und E-Glas genannt. Weiterhin gehören dazu salzartige Verbindungen (D2) (Carbonate, Sulfate, Phosphate, Sulfide und Carboxylate) der Erdalkalimetalle, des Zinks, des Aluminiums und des Zinns sowie der Metalle der VIII. Nebengruppe des Periodensystems. Als Beispiele, die sich in der Praxis bewährt haben, seien Calciumcarbonat, Calciumstearat, Zinkcarbonat, Zinkacetat und Zinkstearat genannt. In der Formmasse liegt die mittlere Teilchengröße d_{50} zwischen 0,001 μm und 100 μm , bevorzugt zwischen 1 μm und 50 μm , besonders bevorzugt zwischen 2 μm und 20 μm . Die Verbindungen (D) können unter anderem zur Mattierung der Formmasse beitragen.

Weitere übliche Additive (E) im Sinne dieser Anmeldung sind Stabilisatoren zur Verbesserung der Beständigkeit gegen Lichteinwirkung, UV-Strahlung und Bewitterung (E1), Stabilisatoren zur Verbesserung der thermischen und thermooxidativen Beständigkeit (E2), Stabilisatoren zur Verbesserung der hydrolytischen Beständigkeit (E3), Stabilisatoren zur Verbesserung der acidolytischen Beständigkeit (E4), Gleitmittel (E5), Entformungshilfen (E6), farbgebende Additive (E7), kristallisationsregulierende Substanzen und Nukleierungsmittel (E8), und ggf. weitere übliche Additive (E9).

Als Stabilisatoren bei Bewitterung und Licht und UV-Strahlung (E1) kann die erfindungsgemäße Formmasse eine oder mehrere Substanzen aus der Gruppe von (E1A) Benzotriazol-Derivate, (E1B) Benzophenon-Derivate, (E1C) Oxanilid-Derivate, (E1D) aromatische Benzoate, (E1E) Cyanacrylate and (E1F) sterische gehinderte Amine enthalten. In einer bevorzugten Ausprägung enthält die Erfindung sowohl die Sorte (E1A)-(E1E) als auch gehinderte Amine E1F. In einer besonders bevorzugten Ausprägung wird ein Benzotriazol-Derivat E1A zusammen mit einem gehinderten Amin (E1F) eingesetzt. Beispiele für (E1A) Benzotriazol-Derivate sind 2-[2'-Hydroxy-3',5'-bis(1,1-dimethylbenzyl)phenyl]-benzotriazol, 2-[2'-Hydroxy-3'-tert.-butyl-5'-methylphenyl]-5-chlorobenzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-5'-methylphenyl)-benzotriazol. Beispiele für Benzophenonderivate (E1B) sind 2-Hydroxy-4-n-octoxybenzophenon,

2-Hydroxy-4-n-dodecyloxybenzophenon, (E1F) Beispiele für sterische gehinderte Amine sind 2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidyl-Verbindungen, wie zum Beispiel Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-sebazat oder das Polymer aus Bernsteinsäuredimethylester und 1-(2-Hydroxyethyl)-4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidin.

Die genannten Bewitterungsstabilisatoren (E1) werden vorteilhaft in Anteilen von 0,01 bis 2,0 Gew.% eingesetzt. Besonders bevorzugt sind Gehalte von 0,02 bis 1,0 Gew.% in Summe E1A bis E1F.

Als Stabilisatoren zur Verbesserung der thermischen und thermooxidativen Beständigkeit (E2) kann die erfindungsgemäße Formmasse Antioxidantien (E2) wie zum Beispiel eine oder mehrere Substanzen aus der Gruppe von (E2A) sterisch gehinderte Phenole, (E2B) Phenoether, (E2C) Phenolester organischer oder phosphorhaltiger Säuren enthalten, wie zum Beispiel Pentaerithrityl-tetrakis-[3-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat], Triethylenglykol-bis-[3-(3-tert.butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)-propionat], 3,3'-bis[3-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionhydrazid], Hexamethylenglykol-bis-[3-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat], 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxytoluol. Bevorzugt ist Pentaerithrityl-tetrakis-[3-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat].

Die genannten Antioxidantien (E2) können in Anteilen von 0,01 bis 10 Gew.% eingesetzt werden. Bevorzugt sind Gehalte bis 2 Gew.% in Summe. Bei kleineren Mengen kann der stabilisierende Effekt nicht sichergestellt werden.

Als Stabilisatoren zur Verbesserung der hydrolytischen Beständigkeit kann die erfindungsgemäße Formmasse Hydrolysestabilisatoren (E3), also eine oder mehrere Substanzen aus der Gruppe der Glycidylether enthalten. Beispiele sind Mono-, Di oder ggf. Mehrfachglycidylether von Ethylenglykol, Propoandiol, 1,4-Butandiol, 1,3-Butandiol, Glycerin und Trimethylolpropantriglycidylether.

Die genannten Stabilisatoren (E3) können in Anteilen von 0 bis 3 Gew.% eingesetzt werden. Bevorzugt sind Gehalte bis 1,0 Gew.% in Summe.

Als Stabilisatoren zur Verbesserung der acidolytischen Beständigkeit (E4) kann die erfindungsgemäße Formmasse säureabstrahlende Substanzen, also eine oder mehrere Substanzen aus der Gruppe der stickstoffhaltigen Verbindungen (E4A), Erdalkali-Verbindungen (E4B) oder Basen (E4C) enthalten. Enthält die Matrix Polycetale oder ähnlich säurelabile Polymere werden in einer bevorzugten Ausprägung

sowohl stickstoffhaltige Verbindungen (E4A) als auch Erdalkaliverbindungen (E4B) eingesetzt. Beispiele für stickstoffhaltige Verbindungen (E4A) sind Melamin, Melaminformaldehyd-Addukte und Methylolmelanin. Beispiele für Erdalkaliverbindungen (E4B) sind Calciumpropionat, Tricalciumcitrat und Magnesiumstearat. Beispiele für Basen (E4C) sind Na_2CO_3 und NaHCO_3 .

Die genannten Säurefänger (E4) werden bevorzugt in Anteilen von 0,001 bis 1,0 Gew.% eingesetzt. Säurefänger können auch als Mischungen eingesetzt werden.

Als Gleitmittel (E5) oder Entformungshilfen (E6) kann die erfindungsgemäße Formmasse Wachse, wie zum Beispiel Polyethylenwachse und/oder oxidierte Polyethylenwachse deren Ester und Amide sowie Fettsäureester bzw. Fettsäureamide enthalten. Bevorzugt sind gemischte Ethylen-bis-fettsäureamide und Montanwachsglyceride.

Gleitmittel (E5) und Entformungshilfen (E6) werden bevorzugt in Anteilen von 0,01 bis 10 Gew.% eingesetzt. Besonders bevorzugt sind Gehalte von 0,05 bis 3 Gew.% in Summe.

Gleitmittel können auch als Entformungshilfen wirken und umgekehrt.

Als farbgebende Additive (E7) kann die erfindungsgemäße Formmasse farbgebende Substanzen, sogenannte (E7) Farbmittel, enthalten. Diese können sowohl organische als auch anorganische Pigmente als auch Farbstoffe sein. Die Pigmente und Farbstoffe sind nicht besonders limitiert, allerdings erweisen sich Pigmente, die sich nicht gleichmäßig in der Formmasse verteilen sondern sich an Grenzflächen oder einzelnen Domänen anreichern oft als schlecht für die Farbgleichmäßigkeit, Farbkonzanz und mechanische Eigenschaften. Beispielhaft seien genannt Anthrachinon-Farbstoffe und verschiedene Pigmente wie Ruß, Azo-Pigmente, Phthalocyanin-Pigmente, Perylen-Pigmente, Chinacridon-Pigmente, Anthrachinon-Pigmente, Indolin-Pigmente, Titandioxid-Pigmente, Eisenoxid-Pigmente und Kobalt-Pigmente. Auch beliebige geeignete Kombinationen von farbgebenden Substanzen können innerhalb der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden.

Beim Einsatz von Kohlenstoff-Rußen wird neben der farbgebenden Wirkung oft auch ein Beitrag zur Witterungsstabilisierung beobachtet.

Der Gehalt an farbgebenden Substanzen liegt bevorzugt bei 0,05 bis 10 Gew.%, besonders bevorzugt bis 5 Gew.% in Summe. Bei zu geringen Gehalten wird die gewünschte Farbtiefe oft nicht erreicht; höhere Gehalte sind meist nicht notwendig, ökonomisch nicht attraktiv und verschlechtern ggf. andere Eigenschaften wie die Mechanik der Formmasse.

Als kristallisationsregulierende Substanzen (E8) kann die erfindungsgemäße Formmasse homogen oder heterogen wirkende Nukleierungsmittel, also eine oder mehrere Substanzen aus der Gruppe von festen Anorganika, vernetzte Polymere enthalten. Beispiele für (E8) Nukleierungsmittel sind Valentinit, Pyrophyllit, Dolomit, Melamincyanurat, Borverbindungen, wie Bornitrid, Kieselsäure, Montmorillonit sowie organische modifizierter Montmorillonit, organische sowie anorganische Pigmente, Melamin-Formaldehydkondensate und Schichtsilikate. In einer bevorzugten Ausprägung enthält die Erfindung Talkum als Nukleierungsmittel.

Nukleierungsmittel werden bevorzugt in Anteilen von 0,0001 bis 5 Gew.% eingesetzt. Bevorzugt sind Gehalte von 0,001 bis 2,0 Gew.% in Summe.

Als weitere Additive (E9) kann die erfindungsgemäße Formmasse Additive enthalten, die nach dem jeweiligen Stand der Technik funktionelle Eigenschaften der Formmasse (z.B. elektrische Leitfähigkeit, Antistatikvermögen, ..) gewährleisten oder verbessern.

Die erfindungsgemäße Formmasse kann nach einem bekannten Verfahren in bekannten Aggregaten hergestellt werden: Die Komponenten werden zusammen oder in geeigneter Reihenfolge miteinander vermischt und als Granulat extrudiert. Das Granulat kann in bekannter Weise, z.B. durch Extrusion, Spritzguss, Vakuumformen, Blasformen oder Schäumen zu Formkörpern weiterverarbeitet werden.

Die im Rahmen dieser Anmeldung erwähnten Stabilisatoren und weiteren Additive können in beliebigen geeigneten Schritten hinzugegeben werden. Die Endrezeptur der Formmasse kann auch so erzeugt werden, daß einzelne oder mehrere Additive erst kurz vor der Erzeugung des Formkörpers zugegeben werden. Auch die Mischung von Granulat mit einer Additivpaste oder die Mischung von zwei oder mehreren Sorten an Granulat, so dass mindestens eines der erfindungsgemäßen Formmasse entspricht oder sie letztendlich zusammen die erfindungsgemäße Zusammensetzung ergeben, sind geeignet.

Eine bevorzugte Herstellungsweise ist zum Beispiel das Mischen aller Bestandteile bei erhöhter Temperatur, d.h. oberhalb des Schmelzpunktes aller Matrixpolymere (A) in gut mischenden Aggregaten wie z.B. Brabendern, Extrudern, vorzugsweise Zweischneckenextrudern, oder auf Mischwalzen.

Eine weitere bevorzugte Herstellungsweise ist das Mischen aller Komponenten bei Raumtemperatur und das anschließende Aufschmelzen der Matrixpolymere in einem Extruder, vorzugsweise Zweischneckenextruder.

Ebenfalls können die Komponenten einzeln oder in Kombination zunächst zu höher konzentrierten Masterbatchen verarbeitet werden und diese anschließend mit weiteren Komponenten zu der erfindungsgemäßen Mischung weiterverarbeitet werden.

Die erfindungsgemäße Formmasse ist thermoplastisch und damit den üblichen Verarbeitungsweisen zugänglich und kann zu beliebigen Formkörpern verarbeitet werden. Sie eignet sich als technischer Werkstoff zur Herstellung von Halbzeug und Fertigteilen. Insbesondere ist sie geeignet für den Einsatz im Bereich von Haushaltsgeräten und im Automobil, einschließlich Automobilinnenraum und für Automobilzubehörteile.

Die erfindungsgemäße Formmasse erzielt bei geeigneten Verarbeitungsbedingungen selbst an hochpolierten glänzenden Werkzeugformoberflächen matte Formteile.

In den letzten Jahren werden jedoch vielfach Werkzeugformen mit strukturierten Oberflächen eingesetzt. Hierdurch können Formteile mit unterschiedlichsten Texturen hergestellt werden. Möglich sind unregelmäßige Narbungen, Leder-imitierende Texturen und technische Narbungen basierend auf regelmäßigen Mustern. Hierbei können unterschiedliche Rauigkeiten verwirklicht sein. Auch Mehrglanz-Narbungen, bei denen die Formteiloberfläche mehrere lokal unterschiedliche Rauigkeiten aufweist, sind bekannt. Die Strukturierung der Werkzeugoberfläche kann durch die üblichen Methoden wie zum Beispiel durch elektolytische Abscheidung, mechanische Bearbeitung, Sandstrahlen, chemisches oder Plasma-Ätzen entstanden sein. Die erfindungsgemäße Formmasse erzielt bei geeigneten Verarbeitungsbedingungen auch an strukturierten Werkzeugformoberflächen matte Formteile.

Auch Formteile, die aus der erfindungsgemäßen Formmasse mittels üblicher Verarbeitungstechniken, insbesondere durch Spritzguss, hergestellt werden, sind Gegenstand der vorliegenden Anmeldung. Eingeschlossen sind explizit auch Formteile, bei

deren Herstellung in üblichen Aggregaten von üblichen Verfahrensparametern abgewichen wird, um einen geeigneten Mattierungsgrad einzustellen.

Beispiele:

Es wurden durch Mischen im Extruder Untersuchungsproben hergestellt, die als teilkristallinen technischen Thermoplasten (Komponente A) Polyoxymethylen (POM) enthalten sowie Untersuchungsproben, die als teilkristallinen technischen Thermoplasten Polybutylenterephthalat (PBT) enthalten. Die erfindungsgemäßen Beispiele enthalten neben der der Komponente A sowohl ein partikuläres Mattierungsmittel (Komponente B) als auch ein unvernetztes thermoplastische Polymer (Komponente C). Dagegen enthalten die als Vergleichsbeispiele herangezogenen Proben entweder ein partikuläres Mattierungsmittel (Komponente B) oder ein unvernetztes thermoplastisches Polymer (Komponente C).

In der nachfolgenden Tabelle sind die Probenzusammensetzungen aufgeführt.

Enthält das Beispiel als Komponente A den Eintrag POM, so wurde als Matrix Polyoxymethylen Hostaform C27021 mit 5,6% Dioxolan als Comonomer verwendet. Als übliche Additive E_{POM} wurden als Antioxidans Irganox 1010, als Lichtstabilisatoren Tinuvin 234 und Tinuvin 770, als Fließhilfsmittel und Entformhilfe Licowachs C, als Säureabstraktoren Melamin und Calciumpropionat und als farbgebendes Additiv Ruß eingesetzt.

Enthält das Beispiel als Komponente A den Eintrag PBT, so wurde als Matrix PBT Celanex 2500 10/0242 verwendet. Als übliche Additive E_{PBT} wurden als Antioxidantien Irganox 1010 und Irgafos 126, als Nukleierungsmittel Talkum, als Fließhilfsmittel und Entformhilfe Licolub WE4, als Säureabstraktoren und als farbgebendes Additiv Ruß eingesetzt.

Enthält das Beispiel als Komponente B den Eintrag EMUL1, so wurde als partikuläres Mattierungsmittel ein über Emulsion hergestelltes Acrylatcopolymer Paraloid 5136 von Rohm&Haas, bei SUS ein über Suspension hergestelltes Acrylatcopolymer mit Teilchengrößen von 8-18 μm (basierend auf PBMA und PMMA), bei PET auf d_{50} von 5 μm zerkleinertes PET, bei EMUL2 ein über Emulsion hergestelltes Mehrphasencopolymer MBX-8 von Sekisui (mit vernetztem PBMA-Kern und PMMA-Schale) mit einem d_{50} von 8 μm eingesetzt.

Enthält das Beispiel als Komponente C den Eintrag T1, so wurde als unvernetzter Thermoplast Paraloid K125 von Rohm&Haas (sprühgetrocknetes Acrylatcopolymer), bei T2 Degalan VH1 von Degussa Röhm (sprühgetrocknetes Acrylatcopolymer) eingesetzt.

Enthält das Beispiel als Komponente D den Eintrag CaCO_3 , so wurde Calciumcarbonat Omyacarb BLP2 von Omya mit d_{50} von 5,5 μm eingesetzt.

Zur Bestimmung der Mattigkeit wurden 60 x 60 x 2 mm-Platten in einer Krauss-Maffei-Maschine KM 125-390 C2 spritzgegossen. Folgende Parameter wurden hierbei verwendet: Massetemperatur bei POM 180-205°C, Massetemperatur bei PBT 240-245°C, Werkzeugwandtemperatur bei POM 60°C, Werkzeugwandtemperatur bei PBT 60-75°C, Füllgeschwindigkeit 20-25 mm/s, Nachpressdruck 400-600 bar. Der Glanzgrad wurde mit Byk Gardner micro-Tri-gloss unter einem Winkel von 60° nach ISO 2813 gemessen. Die Mattigkeit wurde nach obiger Gleichung berechnet. Die Ergebnisse sind in der Tabelle aufgeführt.

Zur Bestimmung mechanischer Kennwerte wurden 172 x 10 x 4 mm-DIN-ISO-Zugstäbe in einer Krauss-Maffei-Maschine KM 125-390 C2 spritzgegossen. Folgende Parameter wurden hierbei verwendet: Massetemperatur bei POM 180-205°C, Massetemperatur bei PBT 240-245°C, Werkzeugwandtemperatur bei POM 60°C, Werkzeugwandtemperatur bei PBT 60-75°C, Füllgeschwindigkeit 20-25 mm/s, Nachpressdruck 400-600 bar. Nach 24 h wurden Zug-E-Modul und Streckspannung nach ISO 527 bestimmt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle aufgeführt.

Zur Bestimmung der Emissionswerte von POM wurden 80 x 60 x 1 mm-Platten in einer Krauss-Maffei-Maschine KM 120/340B spritzgegossen. Folgende Parameter wurden hierbei verwendet: Massetemperatur bei POM 195°C, Werkzeugwandtemperatur bei POM 85°C, Fließfrontgeschwindigkeit 200 mm/s, Nachpressdruck 900 bar. Die Prüfkörper wurden 24 h im Normklimaschrank bei 23°C und 50% relativer Luftfeuchte gelagert. Anschliessend wurde die Formaldehyd-Emission nach VDA-275 bestimmt. Zur weiteren Bestimmung der Emissionswerte von POM und PBT wurde Granulat 24 h im Normklimaschrank bei 23°C und 50% relativer Luftfeuchte gelagert. Anschliessend wurde die Gesamtkohlenstoff-Emission nach VDA-277 bestimmt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle aufgeführt.

Wurde das Beispiel in der Sparte Mattigkeit mit „gut“ bewertet, so wurden an polierten Werkzeugoberflächen Mattigkeiten > 80% gemessen. Wurde das Beispiel in der

Sparte Mattigkeit mit „ausreichend“ bewertet, so wurden an polierten Werkzeugoberflächen Mattigkeiten im Bereich von 60 bis 80 % gemessen. Wurde das Beispiel in der Sparte Mattigkeit mit „schlecht“ bewertet, so wurden an polierten Werkzeugoberflächen Mattigkeiten < 60 % gemessen oder ästhetische Oberflächendefekte festgestellt.

Wurde das Beispiel in der Sparte Emission mit „gut“ bewertet, so wurden flüchtige Anteile als Summe von VDA-275 und VDA-277 < 100 ppm gemessen. Wurde das Beispiel in der Sparte Emission mit „ausreichend“ bewertet, so wurden flüchtige Anteile als Summe von VDA-275 und VDA-277 zwischen 100 und 150 ppm gemessen. Wurde das Beispiel in der Sparte Emission mit „schlecht“ bewertet, so wurden flüchtige Anteile als Summe von VDA-275 und VDA-277 > 150 ppm gemessen.

Wurde das Beispiel in der Sparte Mechanik mit „gut“ bewertet, so wurden an den Zugstäben E-Module > 2.350 MPa und Streckspannungen > 50 MPa ermittelt. Wurde das Beispiel in der Sparte Mechanik mit „schlecht“ bewertet, so wurden an den Zugstäben E-Module < 2.000 MPa ermittelt. Wurde das Beispiel in der Sparte Mechanik mit „ausreichend“ bewertet, so wurden E-Module zwischen 2000 und 2350 MPa oder Streckspannungen < 50 MPa ermittelt.

Der Tabelle ist zu entnehmen, daß die erfindungsgemäßen Formmassen durchweg gute Werte für die Mattigkeit zeigen. Sie weisen geringe Emissionswerte auf und bis auf ein Beispiel, das immerhin ausreichende mechanische Eigenschaften zeigt, wurden für alle anderen Beispiele E-Module > 2.350 MPa und Streckspannungen > 50 MPa ermittelt.

Dagegen zeigen die Gegenbeispiele ein erheblich uneinheitlicheres Eigenschaftsprofil. Bei guter Mattigkeit liegen zumindest der Emissionswert oder die mechanischen Eigenschaften im „schlechten“ Bereich oder zumindest beide im ausreichenden Bereich. Bei vielen Vergleichsproben sind aber auch die Werte für die Mattigkeit „ausreichend“ oder „schlecht“.

Tabelle:

Beispiel		Komponente (A) in Gew%	A	Komponente (B) in Gew%	B	Komponente (C) in Gew%	C	Komponente (E) in Gew%	D	Komponente (A) in Gew%	E	Matteigkeit	Emission	Mechanik
1	Gegenbeispiel	98,55	POM							1,45	E _{POM}	„schlecht“	„gut“	„gut“
2	Gegenbeispiel	88,65	POM	10,00	EMUL1					1,35	E _{POM}	„ausr.“	„schlecht“	„ausr.“
3	Gegenbeispiel	78,75	POM	20,00	EMUL1					1,25	E _{POM}	„gut“	„schlecht“	„schlecht“
4	Gegenbeispiel	93,60	POM			5,00	T1			1,40	E _{POM}	„schlecht“	„gut“	„gut“
5	Gegenbeispiel	88,65	POM			10,00	T1			1,35	E _{POM}	„ausr.“	„gut“	„gut“
6	Gegenbeispiel	78,75	POM			20,00	T1			1,25	E _{POM}	„gut“	„ausr.“	„ausr.“
7	Gegenbeispiel	88,65	POM					10,00	CaCO ₃	1,35	E _{POM}	„schlecht“	„gut“	„ausr.“
8	erfindungsgemäß	86,65	POM	4,00		8,00				1,35	E _{POM}	„gut“	„gut“	„gut“
9	erfindungsgemäß	84,65	POM	7,00		7,00				1,35	E _{POM}	„gut“	„gut“	„gut“
10	erfindungsgemäß	84,70	POM	4,00		8,00		2,00	CaCO ₃	1,30	E _{POM}	„gut“	„gut“	„gut“
11	erfindungsgemäß	83,70	POM	10,00	SUS	5,00	T1			1,30	E _{POM}	„gut“	„gut“	„gut“
12	erfindungsgemäß	83,70	POM	5,00	EMUL2	10,00	T2			1,30	E _{POM}	„gut“	„gut“	„gut“
13	erfindungsgemäß	83,70	POM	5,00	PET	10,00	T2			1,30	E _{POM}	„gut“	„gut“	„gut“
14	Gegenbeispiel	99,10	PBT							0,90	E _{PBT}	„schlecht“	„gut“	„schlecht“
15	Gegenbeispiel	89,15	PBT	10,00	EMUL1					0,85	E _{PBT}	„ausr.“	„ausr.“	„schlecht“
16	Gegenbeispiel	89,15	PBT	10,00	SUS					0,85	E _{PBT}	„ausr.“	„gut“	„ausr.“
17	Gegenbeispiel	89,15	PBT			10,00	T1			0,85	E _{PBT}	„ausr.“	„gut“	„ausr.“
18	Gegenbeispiel	89,15	PBT			10,00	T2			0,85	E _{PBT}	„ausr.“	„gut“	„ausr.“
19	erfindungsgemäß	89,15	PBT	5,00	EMUL1	5,00	T1			0,85	E _{PBT}	„gut“	„gut“	„gut“
20	erfindungsgemäß	84,25	PBT	5,00	EMUL1	5,00	T2	5,00	CaCO ₃	0,75	E _{PBT}	„gut“	„gut“	„ausr.“

Patentansprüche:

1. Formmasse zur Herstellung von Formteilen mit reduziertem Oberflächenglanz gekennzeichnet durch
 - a) 50-99,8 Gew.% einer Matrix (A) enthaltend ein oder mehrere teilkristalline technische Thermoplaste,
 - b) 0,1 bis 30 Gew.% eines oder mehrerer partikulären Polymere (B) mit einer mittleren Größe d_{50} von 0,01 μm bis 100 μm und
 - c) 0,1 bis 30 Gew.% eines oder mehrerer unvernetzter thermoplastischer Polymere (C), welche selbst den Glanz der Matrix (A) um mindestens 5% senken.
2. Formmasse nach Anspruch 1, ferner enthaltend
 - d) 0 bis 20 Gew.% eines oder mehrerer anorganischer oder salzartiger Verbindungen (D) mit einer mittleren Größe d_{50} von 0,001 μm bis 100 μm
3. Formmasse nach Anspruch 1 oder 2, ferner enthaltend
 - e) 0 bis 20 Gew.% übliche Additive (E).
4. Formmasse nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die teilkristalline Matrix einen technischen Thermoplasten aus der Gruppe, die aus Polyacetalen, Polyestern, Polyamiden, Polyarylsulfiden besteht, enthält.
5. Formmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die teilkristalline Matrix einen technischen Thermoplasten aus der Gruppe, die aus Polyacetalen, Polyestern, Polyamiden, Polyarylsulfiden besteht, und weitere thermoplastische Polymere als Blendpartner enthält.
6. Formmasse nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass die teilkristalline Matrix als technischen Thermoplasten Polyoxymethylen oder ein Polyoxymethylencopolymer enthält.
7. Formmasse nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass die teilkristalline Matrix als technischen Thermoplasten einen Polyester enthält.

8. Formmasse nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das oder die partikulären Polymeren (B) aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus Emulsionspolymeren (B1), Suspensionspolymeren (B2), Fällungspolymeren (B3), zerkleinerten vernetzten Elastomeren (B4), zerkleinerten, erst bei hohen Temperaturen erweichenden Thermoplasten (B5), thermoplastische Elastomere in Teilchenform (B6) besteht.
9. Formmasse nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das oder die unvernetzten thermoplastischen Polymeren (C) aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus Acrylat(co)polymeren besteht.
10. Formmasse nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Größe der partikulären Polymere zwischen 1 μm und 50 μm und bevorzugt zwischen 2 μm und 20 μm beträgt.
11. Formteile mit reduziertem Oberflächenglanz, dadurch gekennzeichnet, dass sie nach üblichen Verarbeitungsverfahren aus einer Formmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 10 hergestellt sind.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/004496

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08L101/00 C08L59/00 C08L67/00 C08K7/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08L C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 196 30 120 A (BASF AG) 29 January 1998 (1998-01-29) page 9, line 44 Formmasse II in Tabelle I	1-11
X	US 5 475 053 A (NIESSNER NORBERT ET AL) 12 December 1995 (1995-12-12) example 4	1-11
X	EP 0 769 524 A (BASF AG) 23 April 1997 (1997-04-23) page 3, line 55 example 1	1-11
X	EP 0 519 429 A (HOECHST AG) 23 December 1992 (1992-12-23) example 11	1-11
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 August 2004

Date of mailing of the international search report

30/08/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Müller, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/004496

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 622 416 A (GEN ELECTRIC) 2 November 1994 (1994-11-02) example 3 -----	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No
 PCT/EP2004/004496

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
DE 19630120	A	29-01-1998	DE	19630120 A1	29-01-1998
			WO	9804634 A1	05-02-1998
US 5475053	A	12-12-1995	DE	4221293 A1	05-01-1994
			DE	59307530 D1	20-11-1997
			EP	0576960 A2	05-01-1994
			ES	2107587 T3	01-12-1997
			JP	6057154 A	01-03-1994
EP 0769524	A	23-04-1997	DE	19536892 A1	10-04-1997
			CN	1156736 A	13-08-1997
			DE	59606942 D1	28-06-2001
			EP	0769524 A2	23-04-1997
			ES	2157378 T3	16-08-2001
			JP	9194656 A	29-07-1997
			US	5821302 A	13-10-1998
EP 0519429	A	23-12-1992	DE	59209036 D1	08-01-1998
			EP	0519429 A2	23-12-1992
			ES	2111585 T3	16-03-1998
			IE	921998 A1	30-12-1992
			JP	5186663 A	27-07-1993
			US	5340877 A	23-08-1994
EP 0622416	A	02-11-1994	EP	0622416 A2	02-11-1994
			JP	7003126 A	06-01-1995

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/004496

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08L101/00 C08L59/00 C08L67/00 C08K7/16

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08L C08K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 196 30 120 A (BASF AG) 29. Januar 1998 (1998-01-29) Seite 9, Zeile 44 Formmasse II in Tabelle I -----	1-11
X	US 5 475 053 A (NIESSNER NORBERT ET AL) 12. Dezember 1995 (1995-12-12) Beispiel 4 -----	1-11
X	EP 0 769 524 A (BASF AG) 23. April 1997 (1997-04-23) Seite 3, Zeile 55 Beispiel 1 -----	1-11
X	EP 0 519 429 A (HOECHST AG) 23. Dezember 1992 (1992-12-23) Beispiel 11 -----	1-11
	-/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

17. August 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

30/08/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Müller, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/004496

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 622 416 A (GEN ELECTRIC) 2. November 1994 (1994-11-02) Beispiel 3 -----	1-11

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 19630120	A	29-01-1998	DE WO	19630120 A1 9804634 A1	29-01-1998 05-02-1998
US 5475053	A	12-12-1995	DE DE EP ES JP	4221293 A1 59307530 D1 0576960 A2 2107587 T3 6057154 A	05-01-1994 20-11-1997 05-01-1994 01-12-1997 01-03-1994
EP 0769524	A	23-04-1997	DE CN DE EP ES JP US	19536892 A1 1156736 A 59606942 D1 0769524 A2 2157378 T3 9194656 A 5821302 A	10-04-1997 13-08-1997 28-06-2001 23-04-1997 16-08-2001 29-07-1997 13-10-1998
EP 0519429	A	23-12-1992	DE EP ES IE JP US	59209036 D1 0519429 A2 2111585 T3 921998 A1 5186663 A 5340877 A	08-01-1998 23-12-1992 16-03-1998 30-12-1992 27-07-1993 23-08-1994
EP 0622416	A	02-11-1994	EP JP	0622416 A2 7003126 A	02-11-1994 06-01-1995